

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/42

B01J 23/56 B01J 23/63

C01B 31/20

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01114383.5

[43] 公开日 2002 年 2 月 6 日

[11] 公开号 CN 1334140A

[22] 申请日 2001.7.27 [21] 申请号 01114383.5
[71] 申请人 湖北省化学研究所
地址 430074 湖北省武汉市洪山区关山路 30 号
[72] 发明人 段长生 王应席 李 炜
孔渝华 王先厚

[74] 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司
代理人 张安国 彭友华

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含有多多种稀土元素的合成尿素用二氧化碳原料气除氢催化剂

[57] 摘要

一种含有多多种稀土元素的合成尿素用二氧化碳原料气除氢催化剂。它由 Pt、Pd 活性组分、稀土金属 La、Ce、Pr、Sm 中至少一种 元素助剂和 Nd、Eu、Er、Yb、Lu 中至少一种元素助剂,及 $Al_2O_3 - TiO_2$ 或 $Al_2O_3 - ZrO$ 复合载体组成。该催化剂低温活性高,耐硫性能强,硫中毒后易再生,能够更好地满足以煤、重油或天然气为原料的尿素合成中的脱氢要求。另外,该催化剂具有优良的低氧适应性能,适用于尿素厂技术改造 H_2O_2 法防腐技术,对于补加空气法防腐技术,一套年产 52 万吨尿素装置加入的空气量可减少 $300 \sim 600m^3/hr$, 不仅降低设备负荷,而且增加尿素合成的转化率。该催化剂还具有反应速度快,单位时间处理气量大,使用温度范围宽 ($100 \sim 400^\circ C$) 等特点。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种合成尿素用二氧化碳原料气除氢催化剂，其组成含有 Pt、Pd 活性组分，选自 La、Ce、Pr、Sm 中至少一种稀土元素 M_1 助剂，及复合型氧化物 $Al_2O_3-TiO_2$ 或 Al_2O_3-ZrO 载体，其特征是还含有选自 Nd、Eu、Er、Yb、Lu 中至少一种稀土元素 M_2 助剂，活性组分、助剂元素 M_1 、 M_2 、载体之间的原子比例关系为：Pt, Pd: Al, Ti 或 Zr= $1.7 \times 10^{-4} \sim 1.7 \times 10^{-1}$ ；Pt: Pd=1.0~30.0；Pt, Pd: 助剂元素 M_1 =0.03~0.6；Pt, Pd: 助剂元素 M_2 =0.05~3.0。
2. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征是 Pt, Pd: Al, Ti 或 Zr= $1.7 \times 10^{-3} \sim 1.7 \times 10^{-2}$ 。
3. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征是 Pt: Pd 的原子比为 1.0~10.0。
4. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征是 Pt, Pd: 助剂元素 M_1 的原子比为 0.1~0.3。
5. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征是 Pt, Pd: 助剂元素 M_2 的原子比为 0.15~1.0。

说 明 书

含有多种稀土元素的合成尿素用二氧化碳原料气除氢催化剂

(一) 技术领域

本发明涉及合成尿素用 CO_2 原料气的净化除氢催化剂，特别涉及含有多种稀土元素的合成尿素用 CO_2 原料气的除氢催化剂。

(二) 背景技术

二十世纪八十年代初以来，国内大中型尿素生产中，为防止尾气中因 H_2 含量积累引起的爆炸，保证安全生产，采用催化燃烧的方法脱除合成尿素用 CO_2 原料气中的 H_2 。所用的除氢催化剂是中国科学院兰州化学物理研究所研制的 DH-2 型 $\text{Pd-Pt/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂及美国 Engelhard 公司的 CN-101 型 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，这两种催化剂都属于负载型贵金属催化剂。DH-2 型除氢催化剂的中国专利申请号为：8810942.3，该催化剂以 Al_2O_3 或含 Al_2O_3 的氧化硅—氧化铝为载体，含 Pd 和 Pt 活性组分及 Na、K、Mg、Ca、Ba、Fe、Co、Ni、Cu、Cr、V 中一种或几种助剂元素，Pd 的含量比 Pt 高，这种催化剂和 CN-101 型催化剂对原料气中含硫量敏感，低氧适应性和低温活性欠佳，在工业条件下，主要控制指标是：(1) 总硫 $\leq 2\text{mg/Nm}^3$ 。(2) 最高 $(\text{H}_2+\text{CO})/\text{O}_2-1.0$ (3) 入口温度 $170\sim 220^\circ\text{C}$ 。1992 年中国科学院兰州化学物理研究所提出了一种适合于合成尿素含硫的 CO_2 原料气的除氢催化剂，名称为高抗硫性能除氢催化剂，代号为 D-438，专

利申请号为 92125672.9, 该催化剂以 Pd 和 Fe 作活性组分, 至少加入一种碱金属作助剂, 以 γ - Al_2O_3 为载体, 其催化剂抗硫性能较强, 但尚未工业化生产。1999 年, 我所提出了一种合成尿素用二氧化碳原料气除氢催化剂及制备, 专利申请号为 99120014.4, 催化剂代号为 TH-2, 该催化剂以 Pd 和 Pt 作活性组分, 选自 La、Ce、Sm、Pr 中至少一种稀土元素作助剂, 用 Al_2O_3 - TiO_2 或 Al_2O_3 -ZrO 复合氧化物作载体, 这种催化剂已应用于尿素合成的工业生产, 工业原料气组成为 CO_2 96~98%、 H_2 1.0%(v)、 O_2 1.1%(v)、 $\text{CO} \leq 0.2\%$ (v)、 CH_3OH 100~360ppm、 CH_4 0.1~0.26%、总硫 $\leq 2\text{mg}/\text{Nm}^3$, 反应压力为 13.2~14.7MPa, 气体空速为 $3.0\sim 3.2 \times 10^4 \text{h}^{-1}$, 反应入口温度为 145~190℃的条件下, 保持尾气残氢量小于 50ppm, 正常运行时间 18 个月。TH-2 脱氢催化剂在工业反应条件下的主要控制指标是: ①总硫 $\leq 2\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。②最高 $(\text{H}_2+\text{CO})/\text{O}_2=1.1$ 。③入口温度 145~190℃。该催化剂的低氧适应性及低温活性优于 DH-2 型和 CN-101 型除氢催化剂。

TH-2 脱氢催化剂可满足天然气或渣油制气的尿素生产的脱氢要求, 虽然已用于尿素合成的工业化生产, 但仍存在下列不足:

(1) 不能在总硫 $> 2\text{mg}/\text{Nm}^3$ 的原料气中使用。我国尿素生产大多以煤或渣油为原料, CO_2 原料气中总硫实际是高于 $2\text{mg}/\text{Nm}^3$ 的指标。

(2) $(\text{H}_2+\text{CO})/\text{O}_2$ 不能满足尿素厂技术改造而采用的 H_2O_2 法防腐要求。 $(\text{H}_2+\text{CO})/\text{O}_2$ 比值越小, 意味着 CO_2 原料气中加入的空气量越多, 相应的 CO_2 纯度降低, 影响尿素合成的转化率 (CO_2 纯度

每降低 1%，尿素转化率下降 0.3~0.6%左右)，增加了循环系统的负荷；其次 CO_2 纯度低，惰性气体多，尾气放空带走的氨相应增加。 H_2O_2 法防腐对 CO_2 原料气中的 $(\text{H}_2+\text{CO})/\text{O}_2$ 要求控制在大于 1.25，因此要求脱氢催化剂具有良好的低氧适应性能。

(3) 反应入口温度较高 (145~190℃)。尿素生产中脱氢装置设计在二氧化碳压缩机之后 (出口温度 110℃左右)，因此，若脱氢催化剂能在低温下即可操作，将大幅度降低能耗。

(三) 发明内容

本发明的目的是克服现有技术的不足，提供一种耐硫性能强 (总硫 $> 2\text{mg}/\text{Nm}^3$)，在高 $(\text{H}_2+\text{CO})/\text{O}_2$ (1.25~1.43) 条件下，表现出起燃温度低 ($< 145^\circ\text{C}$)，高活性的优点，并且有良好的热稳定性和硫中毒后恢复性能的新型脱氢催化剂，以满足以煤、渣油或天然气为原料的尿素生产的脱氢要求。

本发明通过改进催化剂组成和制备方法来达到上述目的。

本发明的合成尿素用二氧化碳原料气除氢催化剂，是一种含有多种稀土元素的合成尿素用二氧化碳除氢催化剂。其组成含有 Pd、Pt 活性组分，选自 La、Ce、Pr、Sm 中至少一种稀土元素 M_1 助剂，及复合氧化物 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}$ 作载体，还含有 Nd、Eu、Er、Yb、Lu 至少一种稀土元素 M_2 助剂，活性组分、助剂元素 M_1 、 M_2 、载体之间的原子比例关系为 Pt, Pd: Al, Ti 或 Zr = $1.7 \times 10^{-4} \sim 1.7 \times 10^{-1}$,

Pt: Pd = 1.0~30.0, Pt, Pd: 助剂元素 M_1 = 0.03~0.6, Pt, Pd: 助剂元

所述的催化剂的 Pt, Pd: Al, Ti 或 Zr 更佳原子比为 $1.7 \times 10^{-3} \sim 1.7 \times 10^{-2}$ 。

所述的催化剂的 Pt: Pd 更佳原子比为 1.0~10.0。

所述的催化剂的 Pt, Pd: 助剂元素 M_1 更佳原子比为 0.1~0.3。

所述的催化剂的 Pt, Pd: 助剂元素 M_2 更佳原子比为 0.15~1.0。

本催化剂的载体可以是球形或三叶草形的 Al_2O_3 - TiO_2 或 Al_2O_3 - ZrO_2 。Pt、Pd 可以来自不同的盐类或金属, 如 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $PtCl_4$, $PdCl_2$, H_2PdCl_4 , Pt 和 Pd 等。稀土元素 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Er、Yb、Lu 可来自稀土金属或盐。

本发明的含有多种稀土元素的合成尿素用 CO_2 原料气的除氢催化剂 (代号 TH-3) 和文献已知脱氢催化剂相比有如下特点:

1. 本除氢催化剂与 TH-2 脱氢催化剂中的 Pt、Pd 含量相同, 其 Pt 含量大于 Pd, 而国内已应用的脱氢催化剂中 Pd 含量大于 Pt, 本催化剂利用了 Pt 的催化氧化活性和耐毒物性能较 Pd 好的特点。
2. 本除氢催化剂加入了稀土 La、Ce、Pr、Sm 中至少一种元素 M_1 和 Nd、Eu、Er、Yb、Lu 中至少一种元素 M_2 作为助剂, 大大提高了催化剂的耐硫抗毒能力, 改善了催化剂的低温活性, 低氧适应性和硫中毒后的恢复性能, 减少了贵金属在催化剂中的含量。
3. 由于本除氢催化剂采用了 Al_2O_3 - TiO_2 或 Al_2O_3 - ZrO_2 复合氧化物作载体, 使催化剂抗 CO 毒性提高。许多实验证明 TiO_2 与负载金属有强相互作用, 能提高催化剂的抗毒能力, TiO_2 的不足之处是比表面相对较小, 一般不大于 $100m^2/g$, 活性的锐钛矿晶形在高温下不

够稳定，易变成惰性的金红石结构。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 二元复合型氧化物载体，利用 Al_2O_3 的高表面积和高热稳定性来克服 TiO_2 本身的缺陷。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合载体与负载金属相互作用强，热稳定性好，表面积合适，抗毒能力强。

应用表明，本除氢催化剂具有耐硫性能强（即抗高硫冲击能力和在高硫条件下长期良好运行的能力），低氧适应性能好，低温活性高，硫中毒后易再生等优点。

（四）具体实施方式

催化剂的活性和抗硫性能试验在 $\phi 21.5 \times 600\text{mm}$ 常压固定床反应器中进行，催化剂的粒度为 $\phi 2.5\sim 3.2\text{mm}$ ，催化剂的装填量为 6ml。活性试验的原料气按工业装置所用 CO_2 原料气组成配制。

催化剂的脱氢活性是使反应尾气的残氢量小于 10ppm 所需的最低反应温度来表示催化剂的活性。最低全转化温度越低，则催化剂的活性越高。

催化剂耐硫性能试验是将 H_2S 浓度为 5.0mg/Nm^3 、 50.0 mg/Nm^3 的 CO_2 原料气分别通过脱氢催化剂时维持尾气残氢量小于 10ppm 的累计反应时间来表示催化剂的耐硫性能，或者采用在相同反应温度下累计反应时间与原料气中 H_2S 浓度的乘积 $\text{ppm} \cdot \text{h}$ 来表示耐硫性能。维持高活性反应时间（尾气残氢量 $< 10\text{ppm}$ ）越长，则催化剂的耐硫性能越好。

催化剂的恢复试验是以维持催化剂完全硫中毒失活后，通入不含硫的 CO_2 原料气，直到脱氢反应器出口残氢量 $\leq 10\text{ppm}$ 所需的时

间来表示催化剂的中毒恢复性能，所需时间越短，表示催化剂的恢复性能越好。

实施例 1

称取直径 2.0~3.0mm 含 TiO_2 80% 的 Al_2O_3 - TiO_2 小球 10 克备用。
在 250ml 的烧杯内加入 100ml 去离子水，加入浓度 0.01 克 Pt/ml 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 2ml，加入浓度为 0.01 克 Pd/ml 的 PdCl_2 溶液 1ml，再加入 0.31 克硝酸亚铈，0.206 克硝酸镧和 0.2 克硝酸铈，搅拌均匀后倒入称好的 Al_2O_3 - TiO_2 小球浸渍之，搅拌 30 分钟后加入水合联氨 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 50%) 1ml，继续搅拌 1 小时，过滤去残液，用去离子水洗涤浸渍过的小球，然后在 80~120℃ 烘干得到灰色催化剂产品，其 Pt 含量为 0.2% (wt)，Pd 含量为 0.1% (wt)，Ce 含量为 1.0% (wt)，La 含量为 1.0% (wt)，Yb 含量为 0.8% (wt)。

将催化剂置于反应器中，用 H_2 1.0% (v)、 O_2 0.84% (v)、CO 0.2% (v)、 H_2S 5.0mg/Nm³ 的 CO_2 原料气，空速 30000h⁻¹，常压，在低氧 [$(\text{H}_2+\text{CO})/\text{O}_2=1.43$] 条件下进行催化剂的脱氢活性、耐硫性及中毒后恢复性能试验。其最低全转化温度为 120℃，催化剂耐硫时间 12 小时，中毒后恢复时间为 15 分钟。上述 CO_2 原料气中 H_2S 浓度 50.0mg/Nm³ 时，其最低全转化温度为 120℃，催化剂耐硫时间 6 小时，中毒后恢复时间为 20 分钟。

同样条件下，用 TH-2 催化剂和国内优质脱氢催化剂 E 进行对比，在 CO_2 原料气中 H_2S 浓度 5.0mg/Nm³ 时，TH-2 催化剂的最低全转化

温度为 120℃，催化剂耐硫时间 3 小时，中毒后恢复时间为 10 分钟；E 催化剂的最低全转化温度为 132℃，催化剂耐硫时间 2.5 小时，中毒后恢复时间为 243 分钟。在 CO₂ 原料气的 H₂S 浓度为 50.0mg/Nm³ 时，TH-2 催化剂的最低全转化温度为 135℃，催化剂耐硫时间 1.2 小时，中毒后恢复时间为 15 分钟；E 催化剂的最低全转化温度为 148℃，催化剂耐硫时间 0.9 小时，中毒后恢复时间为 265 分钟。

实施例 2

采用同实施例 1 相同的配方及方法制备的催化剂。

将催化剂置于反应器中，用 H₂ 1.0% (v)、O₂ 1.45% (v)、CO 0.2% (v)、H₂S 5.0mg/Nm³ 的 CO₂ 原料气，空速 30000h⁻¹，常压，在高氧 [(H₂+CO)/O₂——0.83] 条件下进行催化剂的脱氢活性、耐硫性及中毒后恢复性能试验。其最低全转化温度为 120℃，催化剂耐硫时间 15.5 小时，中毒后恢复时间为 15 分钟。上述 CO₂ 原料气中 H₂S 浓度为 50.0mg/Nm³ 时，其最低全转化温度为 122℃，催化剂耐硫时间 7.9 小时，中毒后恢复时间为 18 分钟。

同样条件下，用 TH-2 催化剂和国内优质脱氢催化剂 E 进行对比，在 CO₂ 原料气中 H₂S 浓度 5.0mg/Nm³ 时，TH-2 催化剂的最低全转化温度为 132℃，催化剂耐硫时间 7 小时，中毒后恢复时间为 16 分钟；E 催化剂的最低全转化温度为 137℃，催化剂耐硫时间 1.4 小时，中毒后恢复时间为 156 分钟。

实施例 3

依据实施例 1 的制备方法，取直径 2.0~3.0mm，含 TiO_2 80%的 Al_2O_3 - TiO_2 小球 10 克，硝酸钪 0.444 克，硝酸钕 0.3 克，浓度 0.01 克 Pt/ml 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 2.0ml，浓度为 0.01 克 Pd/ml 的 PdCl_2 溶液 1.0ml，制得含有 Pt 0.2% (wt)，Pd 0.1% (wt)，Sm 1.5% (wt) Nd 1.0% (wt) 的催化剂。

将催化剂按实施例 1 的试验条件和测试内容进行试验。当 CO_2 原料气中 H_2S 浓度为 $5.0\text{mg}/\text{Nm}^3$ 时，其最低全转化温度为 128°C ，催化剂耐硫时间为 9 小时，中毒后恢复时间为 30 分钟。当 CO_2 原料气中 H_2S 浓度为 $50.0\text{mg}/\text{Nm}^3$ 时，其最低全转化温度为 144°C ，催化剂耐硫时间 3.8 小时，中毒后恢复时间为 37 分钟。

实施例 4

依据实施例 1 的制备方法。取直径 2.0~3.0mm 的 Al_2O_3 -ZrO 小球 10 克，硝酸镨 0.362 克，硝酸镱 0.103 克，硝酸铒 0.133 克，浓度 0.01 克 Pt/ml 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 2.5ml，浓度为 0.01 克 Pd/ml 的 PdCl_2 溶液 0.5ml，制得含有 Pt 0.25% (wt)，Pd 0.05% (wt)，Pr 1.5% (wt)，Lu 0.5% (wt)，Er 0.5% (wt) 的催化剂。

将催化剂按实施例 1 的试验条件和测试内容进行试验。当 CO_2 原料气中 H_2S 浓度为 $5.0\text{mg}/\text{Nm}^3$ 时，其最低全转化温度为 132°C ，催化剂耐硫时间为 8.6 小时，中毒后恢复时间为 32 分钟。当 CO_2 原料

气中 H_2S 浓度为 50.0mg/Nm^3 时, 其最低全转化温度为 147°C , 催化剂耐硫时间 3.5 小时, 中毒后恢复时间为 41 分钟。

实施例 5

依据实施例 1 的制备方法。取直径 2.0~3.0mm 的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}$ 小球 10 克, 硝酸亚铈 0.465 克, 硝酸镨 0.294 克, 浓度 0.01 克 Pt/ml 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 2.0ml, 浓度为 0.01 克 Pd/ml 的 PdCl_2 溶液 1.5ml, 制得含有 Pt 0.20% (wt), Pd 0.15% (wt), Ce 1.5% (wt), Eu 1.0% (wt), 的催化剂。

将催化剂按实施例 1 的试验条件和测试内容进行试验。当 CO_2 原料气中 H_2S 浓度为 5.0mg/Nm^3 时, 其最低全转化温度为 130°C , 催化剂耐硫时间为 9.8 小时, 中毒后恢复时间为 28 分钟。当 CO_2 原料气中 H_2S 浓度为 50.0mg/Nm^3 时, 其最低全转化温度为 143°C , 催化剂耐硫时间 4.2 小时, 中毒后恢复时间为 39 分钟。

实施例 6

依据实施例 1 的制备方法。取直径 2.0~3.0mm 的 Al_2O_3 小球 10 克, 硝酸亚铈 0.62 克, 硝酸镨 0.206 克, 浓度 0.01 克 Pt/ml 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 2.0ml, 浓度为 0.01 克 Pd/ml 的 PdCl_2 溶液 1.0ml, 制得含有 Pt 0.20% (wt), Pd 0.1% (wt), Ce 2.0% (wt), Lu 1.0% (wt), 的催化剂。

将催化剂按实施例 1 的试验条件和测试内容进行试验。当 CO_2 原

料气中 H_2S 浓度为 $5.0\text{mg}/\text{Nm}^3$ 时, 其最低全转化温度为 126°C , 催化剂耐硫时间为 10 小时, 中毒后恢复时间为 25 分钟。当 CO_2 原料气中 H_2S 浓度为 $50.0\text{mg}/\text{Nm}^3$ 时, 其最低全转化温度为 141°C , 催化剂耐硫时间 4.8 小时, 中毒后恢复时间为 35 分钟。

从上述的实施例可以看出本发明的除氢催化剂的最佳实施例为例 1、例 2。

实施例 7

某合成尿素厂应用按实施例 1 配方的除氢催化剂, 脱氢反应器装填其催化剂 0.926m^3 , 在合成尿素 CO_2 原料气中含 H_2 $0.9\sim 1.0\%$ (v)、 O_2 $0.9\sim 1.0\%$ (v)、 CO $0.9\sim 0.15\%$ (v), COS $0.33\sim 0.78\text{mg}/\text{Nm}^3$, 总硫 $1.04\sim 23.0\text{mg}/\text{Nm}^3$, CH_3OH $398.6\sim 432.1\text{ml}/\text{m}^3$, CH_4 $0.14\sim 0.5\%$, 空速 31000h^{-1} , 压力 14.3MPa , 最低全转化温度 120°C , 操作温度 150°C 条件下, H_2 均可脱至小于 2ppm , CO 脱至小于 10ppm , CH_3OH 脱至小于 10ppm 。

本发明的脱氢催化剂与 TH-2 和国内优质脱氢催化剂 E 的性能比较列于表 1。

应用表明, 新型 TH-3 尿素脱氢催化剂, 能够更好地解决过去长期以来以渣油、煤和天然气为原料的尿素厂的脱氢问题, 能从根本上消除我国大中小尿素厂合成高压尾气 H_2 含量积累过高引起爆炸的危险。

表1 本发明脱氢催化剂与 TH-2 和 E 脱氢催化剂的性能比较

催化剂型号	H ₂ /O ₂	最低全转化温度 (°C)	原料气中 H ₂ S 浓度 (mg/Nm ³)	脱氢反应进口温度 (°C)	耐硫时间 (h)	恢复性能 (min)
例 1	1.43	120	5.0	150	12	15
		120	50.0	150	6	20
TH-2	1.43	120	5.0	150	3.0	10
		135	50.0	150	1.2	15
E	1.43	132	5.0	150	2.5	243
		148	50.0	150	0.9	265
例 2	0.83	120	5.0	120	15.5	15
		122	50.0	120	7.9	18
TH-2	0.83	120	5.0	120	13.5	10
		132	50.0	120	7.0	16
E	0.83	125	5.0	120	3.0	127
		137	50.0	120	1.4	156
例 3	1.43	128	5.0	150	9	30
		144	50.0	150	3.8	37
例 4	1.43	132	5.0	150	8.6	32
		147	50.0	150	3.5	41
例 5	1.43	130	5.0	150	9.8	28
		143	50.0	150	4.2	39
例 6	1.43	126	5.0	150	10	25
		141	50.0	150	4.8	35

THIS PAGE BLANK (USPTO)